第36卷 第1期　　中国腐蚀与防护学报　　Vol.36 No.1
2016年2月　　Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection　　Feb. 2016

纳米Al_2O_3掺杂AZ31B镁合金表面微弧氧化膜的结构与性能

崔学军　杨瑞嵩　李明田

四川理工学院 材料与化学工程学院 材料腐蚀与防护四川省重点实验室 自贡 643000

摘要：通过超声辅助微弧氧化的方法，在掺杂纳米Al_2O_3颗粒的硅酸盐溶液中制备AZ31B镁合金表面耐蚀耐磨涂层。采用SEM和XRD表征涂层的表面/截面形貌及物相组成，利用电化学方法考察基体及涂层样品在3.5% NaCl溶液中的腐蚀行为，利用球-盘干磨损实验考察膜层的室温摩擦磨损行为。结果表明：与改性前相比，掺杂Al_2O_3颗粒可提高陶瓷膜致密性，并促进膜层生长，表面微孔分布更均匀，尺寸更小，其物相组成主要包括MgO，$MgSiO_3$和Al_2O_3；膜层的I_{corr}降低了一个数量级；在5和10 N载荷下的摩擦系数最低。Al_2O_3颗粒在超声分散和微弧的高温高压作用下，弥散分布于氧化膜及微孔内部，膜层致密化及纳米颗粒的“滚动效应”增强了膜层对基体的耐蚀耐磨防护性能。

关键词：镁合金　微弧氧化　纳米Al_2O_3　耐蚀　耐磨

中图分类号：TG174.4　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1005-4537(2016)01-0073-06

Structure and Properties of a Micro-arc Oxidation Coating Coupled with Nano-Al_2O_3 Particles on AZ31B Magnesium Alloy

CUI Xuejun, YANG Ruisong, LI Mingtian

Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, College of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China

Abstract: A micro-arc oxidation (MAO) coating coupled with nano-Al_2O_3 particles was produced on AZ31B Mg alloy by a constant voltage mode in a nano- Al_2O_3 particles containing Na_2SiO_3-NaOH aqueous solution assisted with ultrasonic vibration, and then its morphology, phase composition, corrosion- and wear-resistance were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, electrochemical method in 3.5%(mass fraction) NaCl solution, and friction and wear tester, respectively. The results show that the coupled nano-Al_2O_3 particles lead the MAO coating to be thicker and denser with smaller sized pores, and the coatings composed of MgO, $MgSiO_3$, and Al_2O_3. The AZ31B Mg alloy covered with MAO coating coupled with nano-Al_2O_3 particles shows a corrosion current density about one order of magnitude lower than the one without nano-Al_2O_3 particles, and the former MAO coating also shows smaller friction coefficient by applied loads of 5 and 10 N respectively. Therefore, the addition of Al_2O_3 particles to electrolyte solution can clearly enhance the corrosion- and wear-resistance of the MAO coating. The above effect may be ascribed to the fact that the coupled nano-Al_2O_3 particles dispersed into the coating pores, and then enables

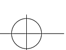
定稿日期：2015-03-16

基金项目：四川省教育厅重点项目 (16ZA0244)，国家级大学生创新创业训练计划项目 (201410622022) 和自贡市科技创新苗子工程项目 (2015CXM02) 资助

作者简介：崔学军，男，1978年生，博士，副教授

通讯作者：崔学军，E-mail：cxj_2046@163.com，研究方向为金属表面改性与涂层技术

DOI：10.11902/1005.4537.2015.035



the MAO coating to be much dense and strengthened, and in turn, enhances its corrosion- and wear-resistance.

Key words: magnesium alloy, micro-arc oxidation, nano-Al_2O_3, corrosion resistance, wear resistance

1 前言

镁合金作为一种低密度、高比强度结构材料，在航空航天、汽车、电子通讯等工业领域具有重要的应用前景[1,2]。然而，其较差的耐蚀、耐磨性能无法满足镁合金部件在一些特殊环境里的多重性要求，如汽车轮毂不但要求漂亮的外观，良好的耐蚀性能，还需要极佳的耐磨、耐冲击等性能。因此，如何提高镁合金的耐蚀耐磨性能，是其广泛应用所面临的主要困难之一[1-4]。

磨损和腐蚀是材料表面发生的现象，因此提高金属防护性能的有效手段之一就是进行涂层处理。目前，在镁合金表面的各种防护方法中，微弧氧化处理技术[3,5]，因其在镁合金表面可获得类陶瓷涂层，与普通阳极氧化[6]、化学转化[7]、电镀[8]和化学镀[9]等方法获得的涂层相比，具有较高的耐蚀耐磨性能，而得到了广泛的研究和应用。然而，微弧氧化膜自身微观多孔的特性，使其耐蚀耐磨性能仍无法满足应用环境中的苛刻要求。因此，一些研究致力于通过电解液掺杂[10,11]、封孔[12,13]或表面疏水[14]等工艺来提高微弧氧化膜的耐蚀耐磨性能。

纳米Al_2O_3颗粒因其较高的强度和硬度而被广泛用于制备耐磨涂层，如高正源等[15]通过磁控溅射技术在AZ31镁合金表面制备Al_2O_3陶瓷涂层；Tao等[16]通过冷喷涂技术，在AZ91D镁合金表面获得了Al/α-Al_2O_3复合涂层。一些研究通过微弧氧化处理也获得了Al_2O_3涂层，如Luo等[17]在铝酸盐电解质溶液中通过微弧氧化处理，在AZ91D镁合金表面获得了Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3涂层；Liu等[18]在电解质溶液中引入$Al(NO_3)_3$，利用阴极微弧氧化方法在WE43镁合金表面获得了Al_2O_3-ZrO_2涂层。然而，在电解质溶液中直接引入纳米Al_2O_3粒子制备Al_2O_3涂层，会存在分散性较差的问题，因而相关的研究报道较少[19-21]。本文在硅酸盐电解质溶液中引入纳米Al_2O_3粒子，通过超声辅助微弧氧化的方法制备陶瓷涂层，重点分析膜层的结构和性能，为提高镁合金表面耐蚀耐磨涂层的性能提供参考。

2 实验方法

基体为AZ31B镁合金，其化学组成 (质量分数，%) 为：Al 2.5~3.5，Zn 0.5~1.5，Mn 0.2~0.4，S ≤ 0.1，Cu≤0.05，Ni≤0.005，Fe≤0.005，Mg 余量。首先，利用线切割机将镁合金板裁成规格为50 mm×25 mm×2 mm的试样；然后，依次对试样进行除油→超声清洗→吹干→打磨 (200~1200# SiC砂纸) →丙酮超声→水洗→吹干，备用。

微弧氧化处理采用QX-30型微弧氧化成套设备，主要包括交流脉冲电源、搅拌系统和冷却循环系统。电解液由20 g/L KOH，15 g/L Na_2SiO_3，3 g/L NaF，2 mL/L 丙三醇和15 g/L Al_2O_3 (纳米α-Al_2O_3) 组成，试剂均为化学纯。镁合金样品用Al线连接，作为阳极，不锈钢筒 (Φ150 mm×300 mm) 为阴极。采用恒压控制模式，设定电压为260 V，频率为600 Hz，占空比为30%，进行微弧氧化处理，溶液温度控制在20~40 ℃之间，氧化时间为10 min。Al_2O_3添加前后均采用超声辅助微弧氧化处理，超声波功率60 W，频率40 kHz。研究[22]表明，超声波功率高于120 W时，能明显改变微弧氧化膜的结构和性能，尤其是能够显著增加膜层的致密性。本研究超声波功率为60 W，对膜层结构和性能的影响较小，所以，在分析讨论中未考虑超声波对膜层结构和性能的影响。

采用扫描电子显微镜 (SEM，VEGA 3 SBU) 观察微弧氧化膜的表面和截面形貌，加速电压为15 kV。利用X射线衍射仪 (XRD，D2 PHASER，CuK_α源) 分析微弧氧化膜的物相组成。采用标准三电极体系，利用CHI660E型电化学工作站于室温条件下，测试样品在3.5% (质量分数) NaCl溶液中的极化曲线。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为面积3 cm^2的Pt片，工作电极为待测试样，其有效暴露面积为1 cm^2。测量时，先对试样的开路电位进行测试，待体系稳定后，进行动电位极化曲线测试，扫描范围为相对开路电位±0.5 V，扫描速率为1 mV/s。测试结束后，利用CHI软件拟合数据，得出腐蚀过程动力学参数：腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (I_{corr}) 和极化电阻 (R_p)。利用CFT-1型材料表面性能综合测试仪在室温条件下进行球-盘干磨损实验，球固定，盘往复运动。摩擦副为Φ4 mm 的SiC球，载荷为5和10 N，转速200 r/min，往复半径5 mm，时间5 min。每个试样重复3次，重复结果相近则为测试的最终性能。

3 结果与讨论

3.1 表面形貌

图1是掺杂Al_2O_3前后微弧氧化膜的表面形

貌。很明显，掺杂Al_2O_3前后所获得的微弧氧化膜表面都具熔融、多孔和微裂纹的特征[1,23]。然而，掺杂Al_2O_3的微弧氧化膜表面单位尺寸上微孔的数量明显增多，孔径尺寸显著降低，且部分微孔孔内有物质填充 (如图1b中箭头所示)。这些填充物质应该是引入电解质溶液中的纳米Al_2O_3颗粒。

微孔既是微弧氧化的放电通道，也是熔融氧化物不断排出于氧化膜表面的通道。微孔孔径变小，说明单个微孔的放电电流降低，瞬间排出的熔融氧化物量减少，表明纳米Al_2O_3促进了微弧氧化膜的形成。纳米Al_2O_3在超声分散的作用下弥散分布于电解质溶液中。微弧氧化一旦开始，将在基体表面局部区域产生瞬间高温高压，熔化部分Al_2O_3颗粒，熔化的Al_2O_3与未熔化的Al_2O_3颗粒、基体喷射出的熔融物混合在一起，在电解液“冷淬”作用下迅速凝固，导致放电通道附近局部区域的膜层厚度增加，同时放电通道变窄[21]，从而获得了微孔尺寸较小的致密氧化膜。

3.2 截面形貌

图2是掺杂Al_2O_3前后微弧氧化膜的截面形貌。掺杂Al_2O_3 (图2b) 膜层的厚度较为均匀，尺寸为7~8 μm，略大于未掺杂Al_2O_3 (图2a) 膜层的厚度(约4~7 μm)，这与文献[19]的检测结果一致。并且，未掺杂Al_2O_3膜层的截面较为疏松，存在较多的孔洞缺陷；而掺杂Al_2O_3膜层的截面较为致密，孔洞数量明显减少。这表明在微弧氧化处理过程中，纳米Al_2O_3粒子通过超声波的分散辅助作用，进入了微孔内部，改善了微弧氧化膜的微观结构。这与3.1节的分析结果一致。

3.3 XRD谱

图3是掺杂Al_2O_3前后微弧氧化膜的XRD谱。可见，掺杂前的氧化膜主要由MgO和$MgSiO_3$组成(MgF_2可能因为量少而未检测出)；Mg的衍射峰主要来自基体。由于基体中含有少量的Al，故所形成的微弧氧化膜中应包含少量的Al_2O_3相。掺杂后膜层的衍射峰位置未改变，但部分基体Mg的衍射峰消

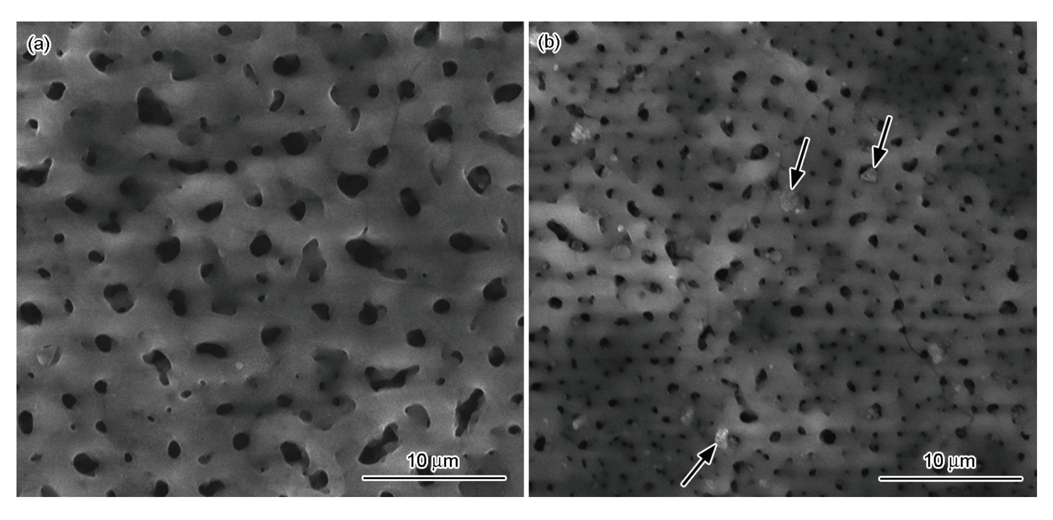


图1 掺杂Al_2O_3前后微弧氧化膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of MAO coatings without (a) and with (b) Al_2O_3 nanoparticles

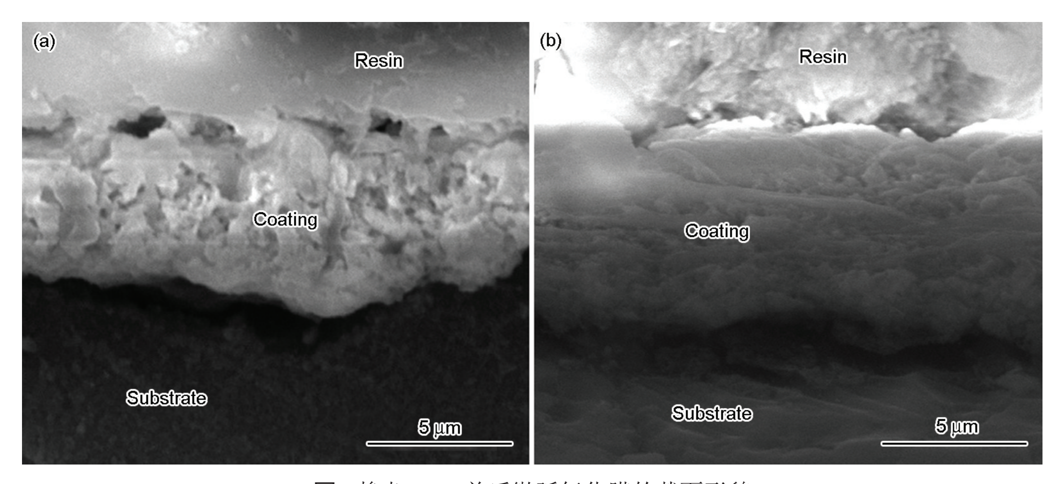
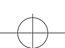


图2 掺杂Al_2O_3前后微弧氧化膜的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of MAO coatings without (a) and with (b) Al_2O_3 nanoparticles



失，而与Al_2O_3相对应的部分衍射峰强度明显增强，证实部分纳米Al_2O_3留在了微孔内及膜层的内部，成为氧化膜组成的一部分。

3.4 极化曲线

图4是空白基体和微弧氧化处理样品在3.5% NaCl溶液中的极化曲线。表1为图4极化曲线相对应的电化学参数拟合结果。根据图4和表1分析，与空白基体AZ31B镁合金相比，未掺杂Al_2O_3微弧氧化样品的自腐蚀电位负移了59 mV，而自腐蚀电流密度却降低了约两个数量级。自腐蚀电位负移，可能与微弧氧化膜表面微观多孔的特性及表面阳极和阴极分布的不均匀性有关，表明腐蚀的倾向增大[24]。而自腐蚀电流密度越低，腐蚀速率就越慢，表明膜层的耐蚀性能越好。可见，镁合金经微弧氧化处理后，耐蚀性能明显增强；且微弧氧化后样品的极化电阻增大，也说明微弧氧化膜提高了基体的耐蚀性能。与未掺杂Al_2O_3微弧氧化样品相比，掺杂Al_2O_3微弧氧化样品的自腐蚀电位正移了52 mV，而自腐蚀电流密度降低了约一个数量级。说明掺杂Al_2O_3进一步提高了微弧氧化膜的腐蚀防护能力。此外，通过观察极化曲线的阳极分支可见，掺杂Al_2O_3后的微弧氧化样品的阳极Tafle斜率陡然增加，出现钝化的趋势，进一步表明含有Al_2O_3的膜层具有更好的耐蚀性能。这些也间接地说明掺杂纳米Al_2O_3，增加了膜层的致密性，从而提高了膜层的耐蚀性[19]。

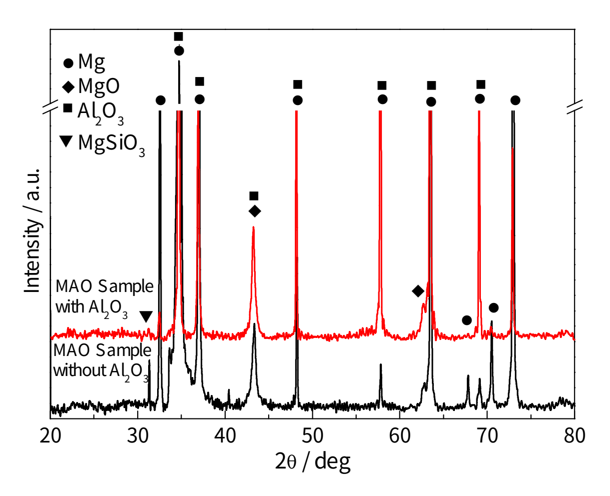


图3 掺杂Al_2O_3前后微弧氧化膜的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of MAO coatings without and with Al_2O_3 nanoparticles

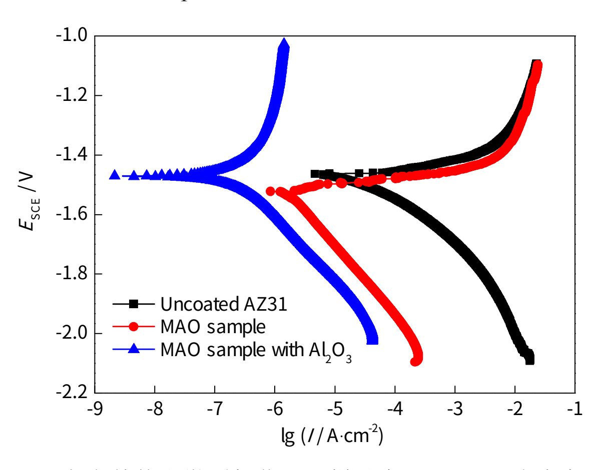


图4 空白基体和微弧氧化处理样品在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of AZ31B alloy before and after MAO in 3.5%NaCl solution

3.5 摩擦系数

图5是掺杂Al_2O_3前后的微弧氧化膜在干摩擦条件下摩擦系数与磨损时间的关系。5 N载荷下(图5a)，未掺杂Al_2O_3微弧氧化膜层经过数秒的磨合期后，在50 s范围内的摩擦系数保持在约0.45，应为微弧氧化膜的摩擦系数。随后摩擦系数出现较大的波动，表明微弧氧化膜被磨穿，摩擦处于硬质陶瓷膜与软质镁合金基体磨合阶段。在约200 s，摩擦系数在0.55波动，趋于平稳，这应该是镁合金基体的摩擦系数。掺杂Al_2O_3后，微弧氧化膜的摩擦系数明显降低，数值保持在约0.15，并一直保持到180 s。随后氧化膜被磨穿，摩擦系数增大并在一定范围内波动，直到270 s趋于稳定，数值略低于镁合金基体的摩擦系数 (约为0.45)。在10 N载荷下 (图5b)，未掺杂Al_2O_3的微弧氧化膜提前被磨穿 (约30 s)，随后的过程与5 N载荷时一致，镁合金基体的摩擦系数最终保持在约0.62。掺杂Al_2O_3后，氧化膜的摩擦系数低于未掺杂样品，数值为0.2，随后的变化趋势与5 N载荷时一致。最终的摩擦系数略低于镁合金基体的摩擦系数，数值约为0.55。

微弧氧化膜是在镁合金基体上原位生长出的高

表1 图4极化曲线拟合获得的电化学参数

Table 1 Fitting results of the polarization curves in Fig.4

Material	b_a / mV·dec^{-1}	$-b_c$ / mV·dec^{-1}	$-E_{corr}$ / mV	I_{corr} / μA·cm^{-2}	R_p / kΩ·cm^2
Uncoated AZ31B	42.4	125.9	1464	105.800	0.154
MAO sample without Al_2O_3	33.6	240.0	1523	3.400	3.240
MAO sample with Al_2O_3	225.6	190.8	1471	0.275	163.400



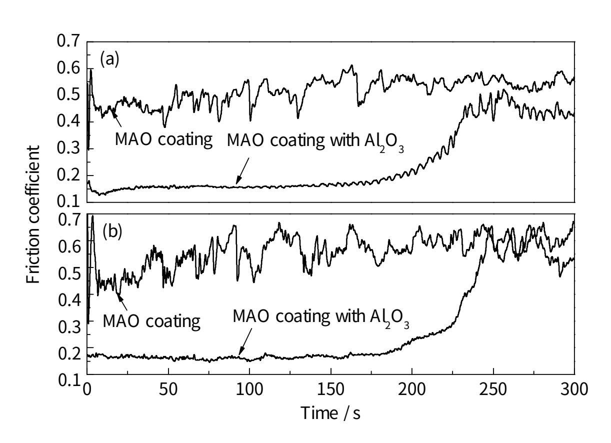


图5 掺杂Al_2O_3前后的微弧氧化膜在干摩擦条件下摩擦系数与磨损时间的关系

Fig.5 Changes of friction coefficient of MAO coatings without and with Al_2O_3 nanoparticles under dry conditions of 5 N (a) and 10 N (b)

硬度耐磨涂层，与基体结合良好。因此，微弧氧化样品在磨损初期表现出良好的耐磨性能和较低的摩擦系数。当膜层被磨穿时，摩擦副与镁合金基体接触，镁合金硬度较低，在摩擦副的作用下不断被切削，产生犁削磨损，同时产生的磨粒导致磨粒磨损[25,26]。若在微弧氧化膜中引入纳米Al_2O_3粒子，在磨损过程中，球形的纳米粒子的"滚动效应"将发挥重要作用[19]，从而降低膜层的摩擦系数。通过以上分析，纳米Al_2O_3粒子的掺杂显著改善了微弧氧化膜的摩擦磨损特性。

4 结论

(1) 在硅酸盐体系中添加适量的纳米Al_2O_3粒子，通过超声辅助分散作用，能够在AZ31B镁合金表面获得微孔分布均匀、孔径尺寸较小的微弧氧化膜层，其主要物相包括MgO，$MgSiO_3$和Al_2O_3。

(2) 纳米Al_2O_3粒子的掺杂，显著提高了微弧氧化膜的腐蚀防护能力，与未掺杂样品相比，其自腐蚀电流密度降低了一个数量级。

(3) 纳米Al_2O_3粒子的"滚动效应"显著提高了微弧氧化膜的耐磨性能。

参考文献

[1] Vladimirov B V, Krit B L, Lyudin V B, et al. Microarc oxidation of magnesium alloys: A review [J]. Surf. Eng. Appl. Electrochem., 2014, 50(3): 195

[2] Pommiers S, Frayret J, Castetbon A, et al. Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys [J]. Corros. Sci., 2014, 84: 135

[3] Zhang L, Zhang J Q, Chen C F, et al. Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications [J]. Corros. Sci., 2015, 91: 7

[4] Hu R G, Zhang S, Bu J F, et al. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2012, 73: 129

[5] Liu Y, Yang F W, Zhang Z, et al. Current status of surface treatment for magnsium alloy [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2012, 24(6): 518
(刘妍, 杨富巍, 张昭等. 镁合金表面处理技术的研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(6): 518)

[6] Hao J M, Chen H, Zhang R J, et al. Corrosion resistances of magnesium alloys by micro-arc oxidation and anodic oxidation [J]. Mater. Prot., 2003, 36(1): 20
(郝建民, 陈宏, 张荣军等. 微弧氧化和阳极氧化处理镁合金的耐蚀性对比 [J]. 材料保护, 2003, 36(1): 20)

[7] Cui X J, Liu C H, Yang R S, et al. Duplex-layered manganese phosphate conversion coating on AZ31 Mg alloy and its initial formation mechanism [J]. Corros. Sci., 2013, 76: 474

[8] Yang H Y, Guo X W, Chen X B, et al. A homogenisation pre-treatment for adherent and corrosion-resistant Ni electroplated coatings on Mg-alloy AZ91D [J]. Corros. Sci., 2014, 79: 41

[9] Song Z W, Xie Z H, Yu G, et al. A novel palladium-free surface activation process for electroless nickel deposition on micro-arc oxidation film of AZ91D Mg alloy [J]. J. Alloys Compd., 2015, 623: 274

[10] Liu F, Shan D Y, Song Y W, et al. Corrosion behavior of the composite ceramic coating containing zirconium oxides on AM30 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation [J]. Corros. Sci., 2011, 53: 3845

[11] Dong K H, Sun S, Song Y W, et al. Optimization of electrical parameters of micro-arc oxidation using novel fluotitanate electrolyte on Mg alloys [J]. Chin. J. Nonferrous Met., 2014, 24(9): 2220
(董凯辉, 孙硕, 宋影伟等. 镁合金新型氟钛酸盐电解液体系微弧氧化电参数的优化 [J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2220)

[12] Ivanou D K, Starykevich M, Lisenkov A D, et al. Plasma anodized ZE41 magnesium alloy sealed with hybrid epoxy-silane coating [J]. Corros. Sci., 2013, 73: 300

[13] Li Z, Jing X, Yuan Y, et al. Composite coatings on a Mg-Li alloy prepared by combined plasma electrolytic oxidation and sol-gel techniques [J]. Corros. Sci., 2012, 63: 358

[14] Cui X J, Lin X Z, Liu C H, et al. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy [J]. Corros. Sci., 2015, 90: 402

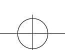
[15] Gao Z Y, Pan F S, Tang A T, et al. Investigation on corrosion and wear resistance of AZ31 magnesium alloy by single layer nanocrystalline Al_2O_3 thin film [J]. J. Funct. Mater., 2013, 8(44): 1
(高正源, 潘复生, 汤爱涛等. AZ31镁合金表面纳米Al_2O_3涂层的耐蚀耐磨性能研究 [J]. 功能材料, 2013, 8(44): 1)

[16] Tao Y S, Xiong T Y, Sun C, et al. Effect of α-Al_2O_3 on the properties of cold sprayed Al/α-Al_2O_3 composite coatings on AZ91D magnesium alloy [J]. Appl. Surf. Sci., 2009, 256: 261

[17] Luo H H, Cai Q Z, He J, et al. Preparation and properties of composite ceramic coating containing Al_2O_3- ZrO_2- Y_2O_3 on AZ91D magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation [J]. Curr. Appl. Phys., 2009, 9: 1341

[18] Liu P, Pan X, Yang W H, et al. Al_2O_3-ZrO_2 ceramic coatings fabricated on WE43 magnesium alloy by cathodic plasma electrolytic deposition [J]. Mater. Lett., 2012, 70: 16

[19] Zhang D F, Gou Y N, Liu Y P, et al. A composite anodizing coat-



ing containing superfine Al_2O_3 particles on AZ31 magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 236: 52

[20] Mandelli A, Bestetti M, Da Forno A, et al. A composite coating for corrosion protection of AM60B magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2011, 205: 4459

[21] Liu Y P, Duan L H, Ma S X, et al. Influence of additions of powerders in electrytical solution on microstructure and corrosion protection of ceramic coatings formed on magnesium alloy during micro-arc oxidation [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27(4): 202
(刘亚萍, 段良辉, 马淑仙等. 粉末对镁合金微弧氧化陶瓷膜的显微结构及其耐蚀性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(4): 202)

[22] Qu L J, Li M Q, Liu M, et al. In vitro degradation of medical magnesium alloy coated by ultrasonic micro-arc oxidation [J]. Rare Met. Mat. Eng., 2014, 43(S1): 96
(曲立杰, 李慕勤, 刘苗等. 超声-微弧氧化医用镁合金体外降解性研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(S1): 96)

[23] Liu Y P, Li T T, Li J, et al. Growth dynamics process of anodic film formed on magnesium alloy [J]. Rare Met. Mat. Eng., 2014, 43(4): 1013
(刘渝萍, 李婷婷, 李晶等. 镁合金阳极氧化膜的生长动力学过程 [J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(4): 1013)

[24] Yagi S, Sengoku A, Kubota K, et al. Surface modification of ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in phosphate electrolyte [J]. Corros. Sci., 2012, 57: 74

[25] Li J, Zhang H C, Gao Y Z. Preparation and micro-tribological behavior of hydrophobic/superhydrophobic surface on magnesium alloy [J]. J. Funct. Mater., 2012, 43(22): 3063
(李杰, 张会臣, 高玉周. MB8镁合金疏水/超疏水表面制备与微摩擦特性研究 [J]. 功能材料, 2012, 43(22): 3063)

[26] Shanthi M, Lim C Y H, Lu L. Effects of grain size on the wear of recycled AZ91 Mg [J]. Tribol. Int., 2007, 40(2): 335

